

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА ПРЕДПРИЯТИИ «УРАЛРЕДМЕТ»

П.К.Спицин

624080, Свердловская область, г.В.Пышма, АО «Уралредмет»

На примере предприятия «Уралредмет» рассмотрено состояние производства редких и редкоземельных металлов в Уральском регионе и аналитический контроль производства.

Акционерное общество открытого типа «Уралредмет» АО «Уралредмет» учреждено 27 апреля 1993 года в связи с приватизацией государственного имущества, арендуемого ранее акционерным обществом закрытого типа «Пышминский опытный завод редких металлов» (АО «ПОЗ Редмет»).

АО «ПОЗ Редмет» (еще ранее государственное предприятие «Пышминский опытный завод Гиредмет»), обладая правами юридического лица, являлся экспериментальной базой Государственного института редких металлов.

Предметом и целью деятельности АО «Уралредмет» являлись следующие направления:

1. Проведение НИР по отработке в опытно-промышленном масштабе технологий и аппаратуры, разработанных в институте Гиредмет, на заводе, а также в других организациях с целью последующего внедрения технологических процессов и оборудования на действующих и вновь вводимых в строй предприятиях редкометаллической подотрасли.

2. Создание и выпуск опытных образцов и партий новых видов высококачественной редкометаллической продукции для обеспечения фундаментальных и прикладных исследований, проводимых научно-исследовательскими учреждениями Российской Федерации.

3. Изготовление мелкосерийной наукоемкой продукции.

4. Оказание технической помощи и консультаций предприятия и организациям редкометаллической и других отраслей.

5. Осуществление экспортно-импортных операций по продукции, работам, услугам, в

том числе «ноу-хау», оборудованию, материалам для производства редкометаллической продукции, которая обладает конкурентоспособностью на внешнем рынке.

В составе АО «Уралредмет» функционируют три химико-металлургических цеха, ремонтно-механический, энергетический, транспортный цеха, общезаводская лаборатория КИПиА, центральная заводская лаборатория, отдел АСУП и другие подразделения.

В последние годы АО «Уралредмет» ориентировалось на выпуск соединений редкоземельных металлов (РЗМ) иттриевой группы.

Технология переработки редкоземельного сырья базируется на двух основных методах – экстракционном разделении РЗМ и ионообменной хроматографии.

За более чем 30-летний период существования предприятия, проведены технологические испытания нескольких десятков экстракционных систем.

Процессы ионного обмена осуществляются на термостативных сериях ионообменных колонн с использованием сульфокатионита.

Конструирование и изготовление технологического оборудования производится, в основном, СКБМ института Гиредмет, заводом «Геоприборцветмет» и подразделениями АО «Уралредмет».

АО «Уралредмет» специализируется на выпуске оксидов РЗМ высокочистых марок, является единственным в России производителем ряда оксидов высокой степени чистоты (оксида иттрия марки ИтО-В, оксида гадолиния – ГдО-В, оксида лютеция – ЛюО-Д, оксида ниобия осч 8-2 марки Но-Е).

СПИЦИН ПАВЕЛ КАПИТОНОВИЧ

Руководитель аналитической службы АО «Уралредмет». Доктор химических наук, член-корреспондент Академии технологических наук Российской Федерации, член Нью-Йоркской Академии наук.

Основная практическая деятельность: внедрение современных методов в практику аналитического контроля качества материалов.

Область научных интересов: спектрофотометрия производных, ее использование для изучения процессов комплексобразования в системах «ион металла - органический реагент» и применение полученных результатов для создания селективных методов определения элементов и, в частности, редкоземельных.

Автор 165 научных трудов, в том числе 22-х авторских свидетельств, 4 патентов.

В течение длительного периода сотрудники предприятия занимаются разработкой, освоением и выпуском различных марок люминофоров для ртутных ламп высокого давления, кинескопов цветного телевидения, электронно-лучевых трубок различного назначения. Выпуск люминофоров осуществляется как мелкими сериями, так и крупными партиями (люминофоры Л-43, Л-50, К-78П).

Высокоочищенные оксиды РЗМ, выпускаемые предприятием, служат сырьем для производства высокоочищенных фторидов, используемых для приготовления оптических монокристаллов и волоконных световодов. Фториды ряда РЗМ служат сырьем для производства редкоземельных металлов.

Значительную роль в объеме выпуска готовой продукции составляли поликристаллические ферриты-гранаты на основе оксидов иттрия, гадолиния, железа, алюминия и др.

АО «Уралпредмет» выпускает широкую номенклатуру редкоземельных постоянных магнитов различной геометрической формы, в том числе:

- с высокой (до 300°C) рабочей температурой;
- с низким (до 0.01%/°C) температурным коэффициентом индукции;
- с остаточной индукцией $B_r = 7.5 - 12.0$ кГс;
- с энергетическим произведением $(BH)_{max} = 12 - 32$ МгсЭ;
- с коэрцитивной силой по намагниченности $jH_c = 5 - 20$ кЭ;
- с коэрцитивной силой по индукции $(H_c = 4.5 - 10.5$ кЭ.

Предприятие имеет богатый опыт работы не только с материалами на основе РЗМ, но и с другими редкими металлами и их соединениями. Экстракционным способом и методами хлорной металлургии из концентратов выпускаются оксиды ниобия и тантала различной степени чистоты - от 95.0 до 99.99% по содержанию основного вещества.

С использованием метода алюмотермического восстановления оксидов отработаны десятки составов лигатур на основе тугоплавких металлов - молибдена, вольфрама, ниобия, ванадия, циркония, использующихся при выплавке титановых сплавов. После распада СССР АО «Уралпредмет» единственное в России осуществляет выпуск данного вида продукции.

Комбинированными методами алюмотермического восстановления оксидов металлов, электронно-лучевого переплава, электролитического рафинирования металлов производятся порошки и слитки ниобия и ванадия высокой степени чистоты.

В последние годы в связи с конверсионными процессами, снижением объемов финансирования науки, общим падением промышленного производства в России значительно упал спрос на многие виды редкометаллической продукции, в первую очередь наиболее наукоемкие.

Очень сложная ситуация в настоящее время сложилась в России с сырьевой базой РЗМ. Основные источники редкоземельного сырья остались в странах «ближнего» зарубежья. Концентрат РЗМ, получаемый попутно при добыче

урана с месторождения «Меловое» (г. Актау, Казахстан) подвергался первичной переработке (отделение радиоактивных примесей, разделение РЗМ на цериевую и иттриевую группы) на Приднестровском химическом комбинате (г. Днепропетровск, Украина). РЗМ цериевой группы, в основной массе, направлялись в качестве катализаторов на предприятия нефтеперерабатывающей промышленности, а концентрат РЗМ иттриевой группы подвергался дальнейшей переработке на заводах «Полимерметалл» и АО «Уралпредмет». В связи с прекращением добычи основного целевого продукта прекращена и добыча концентрата РЗМ из-за ее убыточности.

Другой источник сырья (РЗМ иттриевой группы) - месторождение Актюз (Киргизский горнометаллургический комбинат) находится в Киргизии и ввиду сложных экономических, национальных вопросов производство редкоземельной продукции там практически остановлено.

Лопаритовый концентрат РЗМ (Лавозерский ГОК, Кольский полуостров) проходит первичную переработку на Соликамском магниевом заводе, а отделение радиоактивных примесей и разделение РЗМ (в лопарите представлены, в основном, РЗМ цериевой группы) осуществлялось на Иртышском химико-металлургическом заводе (Казахстан) и в Эстонии (Силламяэ).

Ввиду высокой стоимости добычи концентрата и, как следствие, полученных из него конечных продуктов, сложности финансовых взаиморасчетов между предприятиями, оказавшимися в разных государствах, добыча лопарита и его переработка находятся на грани остановки.

Таким образом, Россия в настоящее время не имеет единого комплекса для производства необходимого ассортимента редкоземельной продукции. Восстановление утраченных связей с основными производителями редкоземельной продукции вряд ли осуществимо. Поэтому организация полного цикла добычи и переработки редкоземельного сырья в России является задачей первостепенной важности.

В сентябре 1997 года был создан «Консорциум производителей редкоземельной продукции», в состав учредителей которого вошло АО «Уралпредмет». Консорциум совместно с Экономическим комитетом Ассоциации экономического взаимодействия областей и республик Уральского региона в развитие решения Министерства экономики разработали проект основ Федеральной программы «Воссоздание производства редкоземельной продукции в России», предусматривающий создание комплексного производства редкоземельной продукции с использованием преимущественно производственного потенциала Уральского региона.

В настоящее время рассматривается несколько потенциальных источников редкоземельного сырья:

- природные источники - лопарит, монациты, гидротермальные месторождения, медные песчаники Свердловской области, Челябинской, Курганской областей, месторождение ортитовых руд в Томской области
- техногенные источники - монациты, нахо-

дящиеся на складах Роскомрезерва в Красноуфимском районе, отходы производства фосфорной кислоты – фосфогипсы Красноуральска и Череповца, содержащие 0.5 – 0.8% РЗМ как цериевой, так и иттриевой групп.

В качестве добывающих и перерабатывающих предприятий возможно участие Малышевского рудоуправления Свердловской области (в т.ч. г. Долматово Курганской области), АО «Мартайга» (Томская область), АО «Вишневогорский ГОК», ПО «Маяк» (Челябинская область), АО «Соликамский магниевый завод», Березниковского титано-магниевого комбината (Пермская область), Чепецкого механического завода (г. Глазов, республика Удмуртия), АО «Уралредмет» (Свердловская область), Московского завода полиметаллов.

Разработку Федеральной программы предполагается осуществить в три этапа:

1. Конечной целью первого этапа является:

- определение потребности в редкоземельной продукции;
- уточнение минерально-сырьевой базы;
- определение технологических схем переработки, участков производственного процесса, необходимых финансовых средств, экономических показателей производства (разработка бизнес-планов).

2. Конечной целью второго этапа является определение предприятий – претендентов на включение в Федеральную программу.

3. Формирование собственно Федеральной программы на основе конкурсного отбора оптимальных схем переработки различных видов сырья и проведения технико-экономической и экологической экспертизы материалов, подготовленных по первому этапу разработки программы.

В последнее время появился устойчивый спрос на внутреннем и внешнем рынке на ниобий и тантал, как в виде металлов, так и в виде их оксидов. Ситуация с сырьевой базой для производства этих материалов аналогична с положением по редкоземельному сырью, поскольку основное поступление этих металлов связано с лопаритовым концентратом. Значительную часть металлического ниобия в виде порошков и слитков производили в Казахстане (Иртышский химико-металлургический завод) и Эстонии (Силламяэ), и единственным производителем танталовых слитков и порошков в бывшем СССР был Ульбинский металлургический завод (Казахстан).

Специалисты АО «Уралредмет» разработали технологию получения металлического ниобия из его оксида и, совместно с сотрудниками Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, начали научно-исследовательские работы по получению порошков и слитков тантала, однако непроработанная сырьевая база ставит под вопрос развитие данных производств. Проработка вопроса по тантало-ниобиевому сырью показала, что в России есть потенциальные источники данного вида сырья (Малышевское рудоуправление, ряд ГОКов в Забайкалье), однако в большинстве случаев его использование требует дополнительной

доработки – повышения содержания суммы тантала и ниобия до 60 – 70%, снижения остаточной радиоактивности. Разработкой технологии занимается ряд организаций Уральского региона, получены первые положительные результаты.

Имеются большие сложности в производстве лигатур для титановых сплавов, но они связаны, в основном, не с отсутствием сырья, а с его дороговизной (оксиды ванадия и молибдена).

Таким образом, сегодняшнюю ситуацию в редкоземельном производстве можно оценить как сложную, в первую очередь из-за отсутствия надежных источников сырья.

Все вышесказанное изменило ритмичность технологических процессов и их управляемость, поскольку на завод поступает сырье различного (хаотичного) состава. В технологические процессы вовлекаются отходы производства и техногенное сырье. Ввод их в процесс в высшей степени зависит от надежности проведения аналитического контроля. Контроль качества материалов, использующихся в технологических процессах, осуществляет центральная испытательная заводская лаборатория на базе методик анализов, разработанных на предприятии и в аналитическом отделе института «ГИРЕДМЕТ».

В 1992 году центральная заводская лаборатория прошла аккредитацию, и признана ее профессиональная пригодность в области анализа редких, редкоземельных и тугоплавких металлов и их соединений (аттестат аккредитации № РОСС RU 0001.510002 Госстандарта РФ от 21.12.92г. и аттестат аккредитации №2 Ассоциации «Аналитика»). В феврале 1995г. по линии Ассоциации «Аналитика» и Росстандарта РФ в лаборатории проведена аудиторская проверка. Профессиональность в заявленной области подтвердилась. Повторная аккредитация лаборатории проведена в июне 1996г. Комиссия констатировала, что лаборатория соответствует критериям Системы аккредитации аналитических лабораторий при проведении аналитических работ в следующей области:

- количественный химический анализ редкоземельных, тугоплавких редких (вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, тантал) металлов;
- их соединений, сплавов и лигатур на их основе;
- концентратов и отходов производства указанных объектов, меди, золота и сплавов на его основе;
- определение драгоценных (благородных) металлов во вторичном сырье.

В ЦЗЛ осуществляется контроль качества сырья, промежуточных продуктов, готовой продукции по химическому, фазовому, гранулометрическому составу, а также проводятся измерения физико-химических параметров материалов там, где это необходимо.

Для комплексного анализа материалов применяются химические, физико-химические и физические методы с использованием как отечественного, так и зарубежного аналитического оборудования. Среди них:

аналитический комплекс «Labtest» (фирмы «Labtan», Австралия) для атомно - эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой. Ввиду универсальности метода, он широко используется для решения разнообразных задач по определению химического состава сырья, технологических продуктов и конечных продуктов.

Спектрофотометры «PE-300» фирмы «Perkin Elmer» (США), «Сатурн-3» для атомно-абсорбционного анализа; спектрофотометры «SP-8» фирмы «Pye Unicam» (Англия), «Lambda-9» фирмы «Perkin Elmer» (США), Specord M-80 и Specord M-400 фирмы «Carl Zeiss» (Германия) - для проведения исследований и анализов в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра; рентгеновские дифрактометры ДРОН-1.5, ДРОН - 2 и URD - 6 «Carl Zeiss» (Германия) - для проведения рентгено-фазового анализа продуктов. Для изучения термоэффектов применяются приборы термоанализа типа Q-1500 (Венгрия) и TA-7000 фирмы Sinki Riko (Япония), гранулометрического состава - приборы «Sedigaph - 5000ET» фирмы «Micromeritics» (Франция) и лазерный счетчик частиц «PRO - 7000» фирмы «Seishin» (Япония).

Металлографические исследования проводятся с использованием микроскопа «Neophot - 32» фирмы «Carl Zeiss» (Германия). Газообразующие примеси определяются с использованием кулонометрического метода, метода вакуум-плавления и нейтронно-активационного анализа.

В данной статье особо хотелось бы отметить некоторые направления в области аналитической химии. Систематические работы проведены по спектрофотометрии производных с использованием аналитических комплексов «Lambda - 9» (США) и «Specord M - 400» (ФРГ). Этот вариант спектрофотометрии в высшей степени полезен как для научных исследований, так и для практики. Записывая и изучая спектры производных, мы получаем информацию об индивидуальных группах того или иного соединения и можем более точно судить о протекании процессов взаимодействия в изучаемых системах «органический реагент - ион металла» и о структуре образующихся комплексных соединений. Изучая влияние посторонних ионов металлов на индивидуальные полосы, становится возможным выявить полосы поглощения, не подверженные процессам взаимодействия с сопутствующими ионами металлов, и таким образом создать селективные способы анализа требуемого объекта. В этом одно из главных преимуществ спектрофотометрии производных перед абсорбционной спектрофотометрией. С практической точки зрения нас интересовал вопрос о нижних пределах определения Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и о

возможности использования полученных результатов для снижения уровня определения ряда РЗЭ в оксидах и металлах редкоземельной группы. Необходимость в этой работе была продиктована тем, что используемый атомно - эмиссионный метод не позволял достичь тех пределов определения «легких» РЗЭ (а именно, $n \cdot 10^{-3} \%$ масс.), которые были продиктованы требованиями зарубежных партнеров. К настоящему времени разработаны и внедрены в практику работы ЦЗЛ методики определения до $5 \cdot 10^{-3} \%$ масс. церия в оксиде неодима (по спектрам 4-й производной), и до $5 \cdot 10^{-3} \%$ масс. Nd_2O_3 в La_2O_3 , PrF_3 и NdF_3 в LaF_3 и TbF_3 , Nd в Dy металлическом. Работы в плане использования спектрофотометрии производных продолжаются.

Достаточно интересные и полезные результаты получены по атомно-эмиссионному методу на дуговом двухструйном плазматроне постоянного тока ДГП-50.

К настоящему времени разработаны и внедрены методики:

- определения примесей 44-х элементов в оксиде, фториде скандия и скандии металлическом электролитическом с нижним пределом определения 0.0001% масс.;
- определение примесей тугоплавких элементов (ниобия, тантала, молибдена, вольфрама) в металлическом иттрии с 0.001% масс.;
- примесей всех РЗЭ в оксиде лантана с 0.0001% масс.;
- примесей лантана, гадолиния с 0.001% масс. и иттрия, диспрозия с 0.01% масс, в оксиде тербия;
- примесей всех РЗЭ и иттрия в оксиде лютеция с 0.0001% масс.

Определение некоторых элементов - примесей (бериллия, ванадия, марганца, хрома) проводится с нижним пределом определения до 0.00002% масс.

Для всех методик установлены метрологические характеристики. Анализ пробы проводится после предварительного ее смешивания с угольным порошком. Смесь вводят в аргоновую плазму с помощью искрового диспергатора порошковых проб, спектры элементов фиксируют на фотопластинки типа ПФС-02 с чувствительностью 10 отн.ед., ПФС-03 и НТ-2 с чувствительностью 15 отн.ед. В качестве эталонов используют синтетические смеси на основе высокочистых оксидов РЗЭ и аттестованные по процедуре приготовления. Установлены алгоритмы контроля точности результатов анализа.

В следующей статье будут описаны результаты, полученные при использовании рентгеноспектрального анализа и других методов.